

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-224547  
 (43)Date of publication of application : 13.08.1992

(51)Int.CI. C07C 69/96  
 C07C 68/06

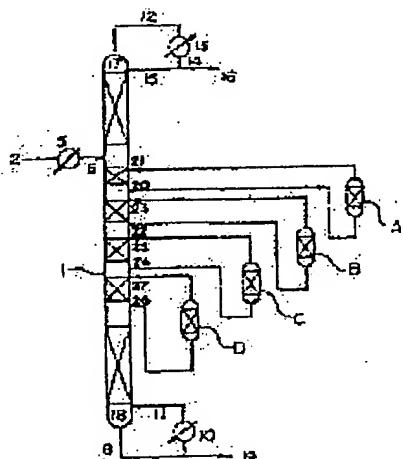
(21)Application number : 02-406748  
 (22)Date of filing : 26.12.1990

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD  
 (72)Inventor : FUKUOKA SHINSUKE  
 TOJO MASAHIRO  
 KAWAMURA MAMORU

### (54) CONTINUOUS PRODUCTION OF AROMATIC CARBONATE

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To continuously produce an aromatic carbonate in high yield and selectivity from a dialkyl carbonate and an aromatic hydroxy compound.  
**CONSTITUTION:** The subject method is a method for continuously producing an aromatic carbonate as follows. A dialkyl carbonate and an aromatic hydroxy compound are fed to a continuous multi-stage distillation column and a liquid flowing down in the column is taken out of a tray and introduced into a reactor installed on the outside of the column. The resultant reaction liquid is then introduced into a tray above the taking out tray. Thereby, distillation is carried out while circulating the liquid to continuously produce the aromatic polycarbonate from the bottom of the column.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

#### (II)特許出願公開番号

特開平4-224547

(43) 公開日 平成4年(1992)8月13日

(51) Int.Cl.<sup>s</sup> 编别配号 序内整理番号  
C 07 C 69/96 Z 7330-4H  
68/06 Z 7330-4H

E 1

技術發展所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 13 頁)

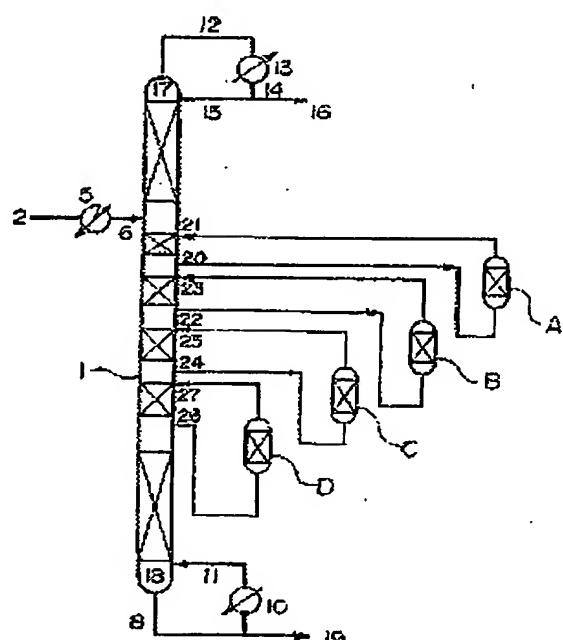
(21)出願番号	特願平2-408748	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区豊島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成2年(1990)12月26日	(72)発明者	福岡 韶典 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	東條 正弘 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	河村 守 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 渡辺 一雄

(54) 【発明の名稱】 芳香族カルボネートの適度的製造法

(57) [未約]

【目的】ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物から芳香族カーボネートを連続的に高収率、高選択性で製造する。

【構成】 ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を連続多段蒸留塔に供給し、塔内を流下する液を抜き出して、塔外に設けられた反応器へ導入し、得られる反応液を抜き出し段より上部の段へ導入して、循環させながら蒸留を行なうことにより、塔下部より芳香族カーボネートを連続的に製造する方法。



{2}

特開平4-224547

2

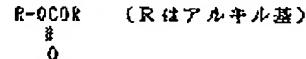
\*アルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物との反応させて、アルキルアリールカーボネート、ジアリールカーボネート又はこれらの混合物から成る芳香族カーボネート類を効率よく連続的に製造する方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて、アルキルアリールカーボネート、ジアリールカーボネート又はこれらの混合物から成る芳香族カーボネート類が得られることはよく知られている。例えば、ジアルキルカーボネートとして化1で表わされる化合物を用い、

[0003]

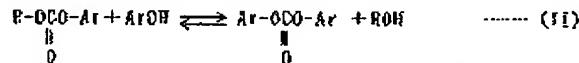
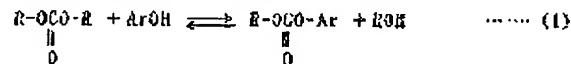
〔化1〕



【0004】芳香族ヒドロキシ化合物として、 $\text{Ar}^1\text{-O-H}$  ( $\text{Ar}^1$  は1個の芳香族基を表わす。) で表わされる芳香族モノヒドロキシ化合物を用いた場合、その反応は化2で表わされる。

[0005]

〔化2〕



【0006】ところが、これらの反応はいずれも平衡反応であつて、しかもその平衡が通常に原系に偏っていることに加えて、反応速度が遅いことから、芳香族カーボネート類をこの方法で工業的に製造するのは多大の困難を伴っていた。これを改良するためにいくつかの提案がなされているが、その大部分は、反応速度を高めるための触媒開発に関するものである。

【0007】このような触媒としては、例えば遷移金属ハライド等のルイス酸又はルイス酸を生成させ得る化合物類〔特開昭51-105032号公報、特開昭56-123948号公報、特開昭56-123949号公報(西ドイツ公開公報第2, 528, 412号、英國特許公報第1, 499, 530号、USP第4, 182, 726号)〕、有機スズアルコキシドや有機スズオキシド類等のスズ化合物〔特開昭54-48733号公報(西ドイツ公開公報第2, 736, 062号)、特開昭54-63023号公報、特開昭60-169444号公報(USP第4, 554, 110号)、特開昭60-169445号公報(USP第4, 552, 704号)、特開昭62-277346号公報、特開平1-265063号公報〕、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩類及びアルコキシド類〔特開昭56-25138号公報

）、船化合物類（特開昭57-176932号公報）、銅、鉄、ジルコニウム等の金属の錯体類（特開昭57-183745号公報）、チタン酸エステル類（特開昭58-185536号公報（U.S.P第4,410,464号））、ルイス酸とプロトン酸の混合物（特開昭58-173016号公報（U.S.P第4,609,501号））、酢酸第2鉄（特開昭61-172852号公報）、Sc, Mo, Mn, B1などの化合物類（特開平1-265064号公報）等が提案されている。また、特殊なジアルキルカーボネートであるジ（ $\beta$ -フルオロアルキル）カーボネートの場合には塩基が触媒となって作用する（特開昭55-102529号公報（U.S.P第4,449,486号））。

【0008】この反応における芳香族カーボネート類の率を向上させるため他の試みは、平衡をできるだけ生成系側にずらせるようにするものである。このような方法としては例えば、ジメチルカーボネートとフェノールとの反応において、副生していくメタノールを共沸剤と共に共沸によって留去する方法（特開昭54-4732号公報（西ドイツ公開公報第2,736,06号）、特開昭61-291545号公報）、副生してメタノールをモレキュラーシープで吸収させて除去する。

(3)

特開平4-224547

3

する方法（特開昭58-185536号公報（U.S.P第4,410,464号））が提案されている。

【0009】また、これまでに提案されている発明の中で、好ましい反応方式として、反応によって副生していくアルコール類を、原料あるいは生成物あるいは共存させている溶媒類から、分離して除去するために、反応器の上部に蒸留や分離機能を有する塔類を付加した装置を用いることも知られている（特開昭56-123948号公報（U.S.P第4,182,726号）の実施例、特開昭56-25138号公報の実施例、特開昭60-169444号公報（U.S.P第4,554,110号）の実施例、特開昭60-169445号公報（U.S.P第4,552,704号）の実施例、特開昭60-173016号公報（U.S.P第4,609,501号）の実施例、特開昭61-172852号公報の実施例、特開昭61-291545号公報、特開昭62-277345号公報の実施例）。

【0010】しかしながら、これらの方針においては、いずれの場合も、その反応は触媒の存在する反応器中のみで進行していることは明らかである。そして反応器の上部に設けられた蒸留塔部分は、反応段内で生成したアルコール類を、反応器中に存在する他の成分と分離するためにのみ使用されていることも明らかである。このことは特開昭61-291545号公報に詳述されており、これによれば、「この様な反応には通常反応器に蒸留塔を付加した反応蒸留塔を用いた蒸留の反応器で反応を行ないながら、塔頂部より生成する炭酸エステルより沸点の低いメタノールを留去する反応蒸留法が採用される」（同公報第1頁右欄第12行～第17行）と記載されている。

【0011】すなわち、これらの方針における反応蒸留法とは、反応をさせる部分と蒸留をする部分とが別々に存在する装置を用いて、蒸留塔部分では蒸留のみを行い反応を全く行わないことを特徴とする方法である。これらの方法においては、反応は反応器中の液相中で行なわれるが、副生する低沸点アルコール類が気液界面を経て液相から気相に抜き出されることによって始めて反応の平衡が生成系側にずれ、反応が進行することになる。

【0012】しかしながら、これらの方針で使用されている反応器は模型のものであり、気液界面積が反応器の断面積程度の小さいものであることから、反応が非常に遅いことも知られており、例えば特開昭61-291545号公報の実施例や特開昭54-48732号公報及び特開昭54-48733号公報の実施例においては、バッチ式反応で8～45時間もの長時間をかけて反応させている。このような長時間をかけた反応方式では、原料や中間体の副反応だけではなく、生成した芳香族カーボネート類の副反応が起りやすくなり選択性の低下を招くことになる。

【0013】さらに、反応を行う部分と蒸留を行う部分

20

4

とが別々に存在する装置を用いるこれまでの反応蒸留法といわれる方法では、特開昭61-291545号公報（第3頁左下欄第4行～第9行）にも記載されているように「反応蒸留操作は回分式でも連続式でも可能であるが、炭酸ジメチルをフェノールでエステル交換する様な場合は、その反応速度が遅いため、連続式で行なうと大きな設備を必要とするので回分式で行なう方が好ましい。」とされており、事実、これまでに提案されている前述の特許の実施例の全てにおいては、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物から成る原料の少くとも一方（通常は、高沸点化合物である芳香族ヒドロキシ化合物）と、触媒とを初めて反応器に仕込んだままで反応させるバッチ方式である。従って、原料の両方と触媒とを連続的に供給し、生成物及び触媒を連続的に抜き出す連続反応方式については、これまで全く開示されていなかった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これまでに提案されている方法が有している欠点がなく、高選択性且つ高い反応速度で芳香族カーボネート類を連続的に製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とから芳香族カーボネート類を製造するに当り、外部に反応器を設けた連続多段蒸留塔を用いて反応及び蒸留を行なう方式が前記の目的を容易に達成できる優れた方式であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0016】すなわち、本発明は触媒の存在下にジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて、アルキルアリールカーボネート、ジアリールカーボネート又はこれらの混合物から成る芳香族カーボネート類を製造するに際し、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を連続多段蒸留塔内へ連続的に供給し、塔内を流下する液を蒸留塔の途中段及び／又は最下段に設けられたサイド抜き出し口より抜き出し、蒸留塔の外部に設けられた反応器へ導入して反応させた後に、該抜き出し口のある段よりも上部の段に設けられた導入用導入口へ導入することによって該蒸留塔へ循環させて、該反応器内、又は該反応器内と該蒸留塔内の両方で反応せながら、反応によって生成する脂肪族アルコールを蒸留によってガス状で該蒸留塔から連続的に抜き出し、生成する芳香族カーボネート類を塔下部より液状で連続的に抜き出すことを特徴とする芳香族カーボネートの連続的製造法である。

【0017】本発明で原料化合物として用いられるジアルキルカーボネートとは、化3で表わされるものである。

50

(4)

特開平4-224547

5

【0018】



【化3】

----- (1)

6

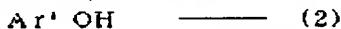
(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はアルキル基、脂環族基、アラールキル基を表わし、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>はそれぞれ同じものであってもよいし、異なってもよいし、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は環を構成する成分であってもよい。)

【0019】このような、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>としては例えばメチル、エチル、プロピル（各異性体）、アリル、ブチル（各異性体）、ブテニル（各異性体）、ベンチル（各異性体）、ヘキシル（各異性体）、ヘプチル（各異性体）、オクチル（各異性体）、ノニル（各異性体）、デシル（各異性体）、シクロヘキシルメチル等のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロベンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等の脂環族基；ベンジル、フェネチル（各異性体）、フェニルプロピル（各異性体）、フェニルブチル（各異性体）、メチルベンジル（各異性体）等のアラールキル基が挙げられる。

【0020】なお、これらのアルキル基、脂環族基、アラールキル基において、他の置換基、例えば低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲンで置換されていてもよいし、不飽和結合を有していてもよい。このようなR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>を有するジアルキルカーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート（各異性体）、ジアリルカーボネート、ジブチルカーボネート（各異性体）、ジブチルカーボネート（各異性体）、ジベンチルカーボネート（各異性体）、ジヘキシルカーボネート（各異性体）、ジヘプチルカーボネート（各異性体）、ジオクチルカーボネート（各異性体）、ジノニルカーボネート（各異性体）、ジデシルカーボネート（各異性体）、ジシクロヘンチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジシクロヘプチルカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジフェニルカーボネート（各異性体）、ジ（フェニルプロピル）カーボネート（各異性体）、ジ（フェニルブチル）カーボネート（各異性体）、ジ（クロロベンジル）カーボネート（各異性体）、ジ（メトキシベンジル）カーボネート（各異性体）、ジ（メトキシエチル）カーボネート（各異性体）、ジ（クロロエチル）カーボネート（各異性体）、ジ（シアノエチル）カーボネート（各異性体）、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート（各異性体）、エチルブチルカーボネート（各異性体）、エチルブチルカーボネート（各異性体）、シベンジルカーボネート、エテレンカーボネ-

ト、プロピレンカーボネート等が用いられる。これらジアルキルカーボネートの中で、本発明において好ましく用いられるのは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>がそれぞれ炭素数4以下のアルキル基からなるジアルキルカーボネートであり、特に好ましいのはジメチルカーボネートである。

【0021】本発明で用いられる原料化合物である芳香族ヒドロキシ化合物とは、一般式



(Ar'は1価の芳香族基を表す)で表わされるものであって、芳香族基に直接ヒドロキシ基が結合しているものであれば、どのようなものであってもよい。このようなAr'としては例えば、フェニル、トリル（各異性体）、キシリル（各異性体）、トリメチルフェニル（各異性体）、テトラメチルフェニル（各異性体）、エチルフェニル（各異性体）、プロピルフェニル（各異性体）、ブチルフェニル（各異性体）、ジエチルフェニル（各異性体）、メチルエチルフェニル（各異性体）、ベンチルフェニル（各異性体）、ヘキシルフェニル（各異性体）、シクロヘキシルフェニル（各異性体）等のフェニル基及び各種アルキルフェニル基類；メトキシフェニル（各異性体）、エトキシフェニル（各異性体）、ブロキシフェニル（各異性体）等の各種アルコキシフェニル基類；フルオロフェニル（各異性体）、クロロフェニル（各異性体）、ブロモフェニル（各異性体）、クロロ（メチル）フェニル（各異性体）、ジクロロフェニル（各異性体）等の各種ハロゲン化フェニル基類；化4で示される各種置換フェニル基類；テフチル（各異性体）、メチルナフチル（各異性体）ジメチルナフチル（各異性体）、クロロナフチル（各異性体）、メトキシナフチル（各異性体）、シアノナフチル（各異性体）等のテフチル基及び各種置換ナフチル基類；ビリジル（各異性体）、クマリル（各異性体）、キノリル（各異性体）、メチルビリジル（各異性体）、クロルビリジル（各異性体）、メチルクマリル（各異性体）、メチルキノリル（各異性体）等の置換及び無置換の各種ヘテロ芳香族基類等が挙げられる。

【0022】

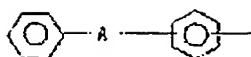
【化4】

(5)

特開平4-224547

7

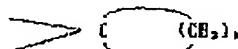
8



(ただし、Aは単なる結合、-O-、-S-、-CO-、  
-SO-、-などの2価の基、



などのアルキレン基もしくは置換アルキレン基（ここでR'、R''、  
R'、R''はそれぞれ水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル  
基、アリール基、アラルキル基であって、場合により、ハロゲン原  
子、アルコキシ基で置換されていてもよい）、又は



などのシクロアルキレン基（ここでは3～11の整数であって、  
水素原子は低級アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等で置換  
されていてもよい）を表わす。芳香環は低級アルキル基、低級ア  
ルコキシ基、エステル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、ハロゲン、  
シアノ基などの置換基によって置換されていてもよい。）

【0023】このようなA<sup>1</sup>を有する芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール（各異性体）、キシレノール（各異性体）、トリメチルフェノール（各異性体）、テトラメチルフェノール（各異性体）、エチルフェノール（各異性体）、プロピルフェノール（各異性体）、ブチルフェノール（各異性体）、ジエチルフェノール（各異性体）、メチルエチルフェノール（各異性体）、メチルプロピルフェノール（各異性体）、ジプロピルフェノール（各異性体）、メチルブチルフェノール（各異性体）、ベンチルフェノール（各異性体）、ヘキシルフェノール（各異性体）、シクロヘキシルフェノール（各異性体）等の各種アルキルフェノール類；メトキシフェノール（各異性体）、エトキシフェノール（各異性体）等の各種アルコキシフェノール類；化5で表わされる各種置換フェノール類；ナフトール（各異性体）及び各種置換ナフトール類；ヒドロキシビリジン（各異性体）、ヒドロキシクマリン（各異性体）等が用いられる。

【0024】

【化5】

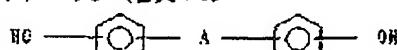


(Aは前記の通り。)

【0025】またヒドロキシル基を2個有する芳香族ジヒドロキシ化合物、例えばハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラセンおよびこれらのアルキル置換のジヒドロキシ化合物類；化6で示される芳香族ジヒドロキシ化合物類等も用いることができる。

【0026】

【化6】



(ただし、Aは前記の通りで、芳香環は低級アルキル基、低級アル  
コキシ基、エステル基、ニトロ基、シアノ基などの置換基によっ  
て置換されていてもよい。)

【0027】これらの芳香族ヒドロキシ化合物の中で、  
本発明において好ましく用いられるのは、A<sup>1</sup>が炭素  
数6～10の芳香族基からなる芳香族モノヒドロキシ化  
合物であり、特に好ましいのはフェノールである。主 50 わされるものである。

た、本発明で言うアルキルアリールカーボネートとは、  
前記化3で表わされるジアルキルカーボネートの1つの  
アルキル基が、芳香族基に置換されたもので、化7で表  
わされるものである。

(6)

特開平4-224547

9

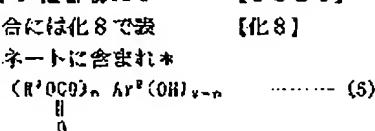
10

【0028】



(R'は、R'又はR'であり、R'、R'、Ar'は前記の通り)

【0029】また、芳香族ヒドロキシ化合物がヒドロキシル基を2個有する芳香族ジヒドロキシ化合物Ar'

\* (OH)<sub>2</sub> ————— (4) の場合には化8で表わされるものもアルキルアリールカーボネートに含まれる。

(R'は前記の通りで、Ar'はAr'と同じ性格を有する2種の芳香族基を表わす。また、nは1又は2を表わす。)

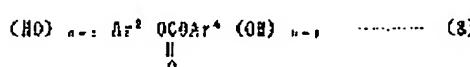
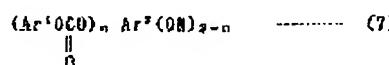
【0031】このようなアルキルアリールカーボネートとしては例えば、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート(各異性体)、アリルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート(各異性体)、ペンチルフェニルカーボネート(各異性体)、ヘキシルフェニルカーボネート(各異性体)、ヘプチルフェニルカーボネート(各異性体)、オクチルトリルカーボネート(各異性体)、ノニル(エチルフェニル)カーボネート(各異性体)、デシル(ブチルフェニル)カーボネート(各異性体)、メチルトリルカーボネート(各異性体)、エチルトリルカーボネート(各異性体)、プロピルトリルカーボネート(各異性体)、ブチルトリルカーボネート(各異性体)、アリルトリルカーボネート(各異性体)、メチルキシリルカーボネート(各異性体)、メチル(トリメチルフェニル)カーボネート(各異性体)、メチル(クロロフェニル)カーボネート(各異性体)、メチル(ニトロフェニル)カーボネート(各異性体)、メチル(メトキシフェニル)カーボネート(各異性体)、メチルクミルカーボネート(各異性体)、メチル(テフチル)カーボ

ネート(各異性体)、メチル(ビリジル)カーボネート(各異性体)、エチルクミルカーボネート(各異性体)、メチル(ベンゾイルフェニル)カーボネート(各異性体)、エテルキシリルカーボネート(各異性体)、ベンジルキシリルカーボネート、メチル(ヒドロキシフェニル)カーボネート(各異性体)、エチル(ヒドロキシフェニル)カーボネート(各異性体)、メチル2-(ヒドロキシフェニル)プロピルフェニルカーボネート(各異性体)、エチル2-(ヒドロキシフェニル)プロピルフェニルカーボネート(各異性体)が挙げられる。

【0032】また、本発明でいうジアリールカーボネートとは、ジアルキルカーボネートの2つのアルキル基が芳香族基によって置換されたものであり、化9に示した一般式(6)、(7)、(8)のいずれかで表わされるものである。

【0033】

【化9】



(Ar'、Ar'は前記の通りで、Ar'はAr'と同じの1種の芳香族基を表わし、Ar'はAr'と同じの2種の芳香族基を表わす。)

【0034】このようなシアリールカーボネートとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート(各異性体)、フェニルトリルカーボネート(各異性体)、ジ(エチルフェニル)カーボネート(各異性体)、ジ

体)、フェニル(エチルフェニル)カーボネート(各異性体)、ジナフチルカーボネート(各異性体)、ジ(ヒドロキシフェニル)カーボネート(各異性体)、ジ(2-ヒドロキシフェニルプロピル)フェニルカーボ

(7)

特開平4-224547

11

ート(各異性体)等が挙げられる。

【0035】本発明においては生成する脂肪族アルコールをガス状で抜き出し、生成する芳香族カーボネート類を液状で塔下部より抜き出す、したがって、本発明では、ジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物は、生成する脂肪族アルコールの沸点が生成物である芳香族カーボネート類の沸点より低くなるような組み合わせで使用される。

【0036】このような好ましい組合せとしては、一般式(1)で表わされるジアルキルカーボネートと一般式(2)又は(4)で表わされる芳香族ヒドロキシ化合物において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が炭素数1~4のアルキル基であり、A<sup>r1</sup>又はA<sup>r2</sup>が炭素数6~10の芳香族基である場合が挙げられる。特に好ましい組合せは、ジアルキルカーボネートがジメチルカーボネートであり、芳香族ヒドロキシ化合物がフェノールの場合である。この場合、生成するアルキルアリールカーボネートはメチルフェニルカーボネートであり、ジアリールカーボネートはジフェニルカーボネートである。

【0037】本発明で使用される触媒は、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物との反応によりアルキルアリールカーボネート又はジアリールカーボネート又はこれらの混合物からなる芳香族カーボネート類を製造し得るものであればいかなるものでも使用することができる。例えば、鉛化合物としては、PbO, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等の酸化鉛類；PbS, Pb<sub>2</sub>S等の硫化鉛類；Pb(OH)<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>等の水酸化鉛類；Na<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub>, NaHPbO<sub>2</sub>, KHPbO<sub>2</sub>等の重鉛酸塩類；Na<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>[Pb(OH)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, CaPbO<sub>3</sub>等の鉛酸塩類；PbCO<sub>3</sub>, 2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>等の鉛の炭酸塩及びその塩基性塩類；Pb(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·PbO·3H<sub>2</sub>O等の有機酸の鉛塩及びその炭酸塩や塩基性塩類；Bu<sub>4</sub>Pb, Ph<sub>4</sub>Pb, Bu<sub>4</sub>PbCl, Ph<sub>4</sub>PbBr, Ph<sub>4</sub>Pb(またはPh<sub>3</sub>Pb), Bu<sub>4</sub>PbOH, Ph<sub>4</sub>PbO等の有機鉛化合物類(Buはブチル基、Phはフェニル基を示す)；Pb(GCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>G)Pb(OPh), Pb(OPh), Pb(OPh)<sub>2</sub>等のアルコキシ鉛類、アリールオキシ鉛類；Pb-Na, Pb-Ca, Pb-Ba, Pb-Sn, Pb-Sb等の鉛の合金類；ホウエン鉛、センアエン鉛などの鉛鉱物類、及びこれらの鉛化合物の水和物等が用いられる。

【0038】銅族金属の化合物としては、CuCl, CuCl<sub>2</sub>, CuBr, CuBr<sub>2</sub>, CuI, CuI<sub>2</sub>, Cu(OAc)<sub>2</sub>, Cu(acac)<sub>2</sub>, オレイン酸銅, Bu<sub>2</sub>Cu, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>Cu, AgNO<sub>3</sub>, AgBr, ピクリン酸銀, AgC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>4</sub>, Ag(ブ

12

ルバレン)sNO<sub>3</sub>, [AuC=C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl等の銅族金属の塩並びに錯体(acacはアセチルアセトンキレート配位子を表す)等が用いられる。

【0039】アルカリ金属の錯体としては、Li(acac), LiN(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>等のアルカリ金属錯体等が用いられる。亜鉛の錯体としてはZn(acac)<sub>2</sub>等の亜鉛の錯体等が用いられる。カドミウムの錯体としては、Cd(acac)<sub>2</sub>等のカドミウムの錯体等が用いられる。

【0040】鉄族金属の化合物としては、Fe(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>, Co(メシテレン)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>, CoC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>, Ni-π-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO, フェロセン等の鉄族金属の錯体等が用いられる。ジルコニウムの錯体としては、Zr(acac)<sub>4</sub>, ジルコノセンなどのジルコニウムの錯体等が用いられる。

【0041】ルイス酸類化合物としては、AlX<sub>3</sub>, TiX<sub>4</sub>, TiX<sub>3</sub>, VOX<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>X<sub>5</sub>, ZnX<sub>2</sub>, FeX<sub>3</sub>, SnX<sub>4</sub>(ここでXはハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基である)等のルイス酸及びルイス酸を発生する遷移金属化合物等が用いられる。有機スズ化合物としては、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnOCOCH<sub>3</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnOCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Bu<sub>3</sub>SnOCOCH<sub>3</sub>, Ph<sub>3</sub>SnOCOCH<sub>3</sub>, Bu<sub>3</sub>Sn(OOCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub>SnOCl<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnOPh, Bu<sub>3</sub>Sn(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Bu<sub>3</sub>Sn(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Bu<sub>3</sub>Sn(OPh)<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub>Sn(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnOH, Ph<sub>3</sub>SnOH, Bu<sub>3</sub>SnO, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnO, Bu<sub>3</sub>SnCl<sub>2</sub>, Bu<sub>3</sub>SnO(OH)等の有機スズ化合物等が用いられる。

【0042】固体触媒としては、シリカ、アルミナ、チタニア、シリカチタニア、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化ガリウム、ゼオライト、希土類の酸化物等の固体触媒及びこれらの固体触媒の表面酸点をシリル化などの方法により修飾したもの等が用いられる。これらの触媒は、反応条件において反応液に溶解し得るものであつても、溶解し得ないものであつてもよい。また、これらの触媒は、反応に不活性な化合物や担体と混合したり、あるいはこれらに超持させて使用することもできる。

【0043】もちろん、これらの触媒成分が反応系中に存在する有機化合物、例えば、脂肪族アルコール類、芳香族ヒドロキシ化合物類、アルキルアリールカーボネート類、ジアリールカーボネート類、ジアルキルカーボネート類等と反応したものであつても良いし、反応に先立って原料や生成物で加熱処理されたものであつてもよい。

【0044】これらの触媒の中で特に好ましく用いられるのは、PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化鉛類、

(8)

13

$Pb(OH)_2$ ,  $Pb_2O_3(OH)_2$  等の水酸化鉛  
銅、 $PbCO_3$ ,  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  等の鉛  
の炭酸塩及びその塩基性塩類、 $Pb(OCH_3)_2$ ,  
 $(CH_3O)Pb(OPh)_2$ ,  $Pb(OPh)_2$  等のアルコキシ鉛類、アリールオキシ鉛類等の鉛化合物であり、さらにはこれらの鉛化合物が反応系中に存在する有機化合物と反応したもの、あるいはこれらの鉛化合物が反応に先立つて原料や生成物で加熱処理されたものも好ましく用いられる。

【0045】本発明で用いられる連続多段蒸留塔とは、蒸留の段数が2段以上の多段を有する蒸留塔であって、連続蒸留が可能なものであるならばどのようなものであってもよい。(本発明でいう蒸留塔の段数とは、相段塔の場合には、その相段の数を表わし、充填塔式その他の蒸留塔については理論段数を表わす。)。このような連続多段蒸留塔としては、例えば泡縫トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した粗段塔式のものや、ラシヒリング、レッシングリング、ボールリング、ベルルサドル、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック、スルザーパッキング、メラパック等の各種充填物を充填した充填塔式のものなど、通常、連続式のタナ段蒸留塔として用いられるならばどのようなものでも使用することができる。さらには、粗段部分と充填物の充填された部分とを合わせ持つ蒸留塔も好ましく用いられる。また、固体触媒を用いる場合、この固体触媒を充填物の一部又は全部とする充填塔式蒸留塔も好ましく用いられる。

【0046】本発明の方法は、触媒の存在下にジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて対応する芳香族カーボネート類を製造するに際し、該ジアルキルカーボネートと該芳香族ヒドロキシ化合物を連続多段蒸留塔内又は反応器へ連続的に供給し、塔内を流下する液の一部又は大部分を該蒸留塔の途中段及び／又は最下段に設けられたサイド抜き出し口より抜き出し、該蒸留塔の外部に設けられた反応器へ導入して反応させた後に、該抜き出し口のある段よりも上部の段に設けられた循環用導入口へ導入することによって該蒸留塔へ循環させて、該反応器内、または該反応器内と該蒸留塔内の両方で反応させながら、反応によって生成する脂肪族アルコールを蒸留によってガス状で該蒸留塔から連続的に抜き出し、生成する芳香族カーボネート類を塔下部より液状で連続的に抜き出すことによって芳香族カーボネート類を連続的に製造することを特徴としているが、連続多段蒸留塔のサイドに設けられるサイド抜き出し口は、該蒸留塔の途中段及び／又は最下段までの間に任意の数だけ設けることができる。

【0047】また、循環用導入口は、対応するサイド抜き出し口より上部にあれば良く、任意の数だけ設けることができる。サイド抜き出し口を複数設ける場合は、異

特開平4-224547

14

なる2カ所以上のサイド抜き出し口より抜き出された液を合流させて反応器へ導入することもできるし、反応器を複数用いる場合には、異なる2以上の反応器から抜き出された反応液を合流させた後に、循環用導入口へ導びくことができる。また、これらを組み合わせることもできる。好ましくは、連続多段蒸留塔へ外部に設けられた反応器が2基以上であり、かつ該反応器につながる該蒸留塔からの液抜き出し口の設けられた段が、それぞれ異なる場合であり、さらに好ましくは、連続多段蒸留塔の外部に設けられた反応器が2基以上で、該反応器につながる該蒸留塔からの液抜き出し口の設けられた段がそれぞれ異なる場合なり、かつ該反応器から該蒸留塔へ循環するために該蒸留塔に設けられた循環用導入口の段が、それぞれ異なる段である場合である。

【0048】本発明においては、連続多段蒸留塔のサイド抜き出し口と該蒸留塔への循環用導入口との間に反応器を設けるが、この反応器は流過式のものであればどのようなものであってもよく、例えば管型反応器、攪拌管型流通反応器などが用いられる。本発明の方法においては、少くともこれらの反応器中に触媒を存在させることが必要であり、さらに加えて、連続多段蒸留塔内部にも触媒を存在させることが好ましい。

【0049】このような反応器内又は、反応器内と連続多段蒸留塔内からなる反応系に触媒を存在させる方法はどのような方法であってもよいが、例えば、反応条件下反応液に溶解するような均一系触媒の場合、該反応器及び／又は該蒸留塔に連続的に触媒を供給することにより、反応系に触媒を存在させることもできるし、あるいは反応条件下反応液に溶解しないような不均一系触媒の場合、該反応器内又は該反応器内と該蒸留塔内の両方に同体触媒を配置することにより、反応系に触媒を存在させることもできるし、これらを併用した方法、例えば該反応器内及び／又は該蒸留塔内に固体触媒を配置した上で、さらに均一系触媒を使用する方法であってよい。

【0050】本発明の方法では、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とから成る原料化合物を連続多段蒸留塔内へ連続的に供給するが、この場合、該蒸留塔内へ直接導入してもよいし、反応器にこれらの原料化合物を導入し、その反応液として該蒸留塔内に導入してもよい。また、これらの原料化合物はそれぞれ別々に、及び／又は混合して任意の数の導入口から、該蒸留塔の任意の段及び／又は任意の反応器に導入することができる。

【0051】原料化合物は液状、ガス状又は液とガスとの気液混合として供給される。このように原料化合物を連続多段蒸留塔内及び／又は反応器内に連続的に供給する以外に、付加的にガス状の原料化合物を該蒸留塔の下部から断続的又は連続的に供給することも好ましい方法である。ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化

50

(9)

特開平4-224547

15

合物のうち、より高沸点の原料を最上部の反応器及び／又は最上部の反応器への抜き出し口を設けた段よりも上部の段に、液状又は気液混合状態で、連続的に供給し、より低沸点の原料をガス状で該蒸留塔の下部から連続的に供給する方法も好ましい方法であり、より低沸点の原料を液状、ガス状又は気液混合状態で最下部の反応器に連続的に供給することも好ましい。この場合、上部より供給する高沸点原料中に、低沸点原料が含まれていても、もちろん構わない。

【0052】これらの供給原料中に、生成物である脂肪族アルコール、アルキルアリールカーボネート及び／又はジアリールカーボネートが含まれていてもよいが、本反応は可逆反応であるため、これらの生成物の濃度があまり高い場合には原料の反応率を低下させるために好ましくない。本発明の方法が従来の技術と比較して短い反応時間で高い収率と高い選択性を示す理由は定かではないが、次のようなことが推定される。

【0053】すなわち、本発明の反応は、(I)式及び／又は(II)式で表わされるような平衡反応であるが、その平衡が極端に原系に偏っている。したがって、原料の反応率を高めるためには、通常、反応の結果生成する樹脂族アルコール(R-OH)を反応液中から気相へと蒸発させることにより、反応液中の脂肪族アルコールの濃度を平衡濃度よりできるだけ低くすることが必要である。しかしながら、従来の技術に記載した蒸留塔を設置した反応釜を用いる反応方式では、どうしても反応速度を上げることができなかった。この理由は、反応の場が触媒の存在する反応釜の部分にのみ限定されているだけでなく反応によって生成した脂肪族アルコール類を反応釜部の液中から気相に蒸発させるための気液界面積が小さいためである。

【0054】これに対して本発明の方法においては、連続多段蒸留塔内を連続的に流下する、反応させるべき液の一部又は大部分を該蒸留塔の途中段及び／又は最下段に設けられたサイド抜き出し口より抜き出し、蒸留塔の外部に設けられた反応器へ導入して反応させた後に、該抜き出し口のある段よりも上部の段へ導入することによって該蒸留塔へ循環させる方式であるので、反応器を出た、生成物濃度の高められた反応混合物は気液界面積の大きい蒸留塔内に導入され、蒸留塔内を下方から上昇していく蒸気と気液接触を繰り返し、反応液中の低沸点生成物を効率的に蒸発させることができ、蒸留塔内を流下していく液状混合物中の低沸点反応生成物濃度を短時間のうちに効率的に低下させることができ、その結果、芳香族カーボネート類を短時間で高い収率で得ることができる。

【0055】また、上部に蒸留塔を設置して反応釜を用いる反応方式では、反応速度が上げられないため、反応釜部での滞留時間が長く、そのため副反応が進行して選択性を高くすることができなかつたのであるが、本発明

10

16

の方法によれば、短い滞留時間で生成物を得ることができ、そのため選択性が高くなるものと考えられる。本発明においては、副生する脂肪族アルコールはガス状で抜き出される。ガス状抜き出し物は、脂肪族アルコール単独でも良いし、原料であるジアルキルカーボネートや芳香族ヒドロキシ化合物との混合物であっても良い。芳香族カーボネート類を少量含んでいても良い。連続多段蒸留塔における脂肪族アルコール等からなるガスの抜き出し口は、塔底以外の任意の位置に設けることができるが、蒸気相中の副生するアルコールの濃度は、通常、塔の上部ほど高い、したがって、原料供給位置から塔頂の間又は塔頂部にガスの抜き出し口を設けることが好ましく、塔頂部に設けることがさらに好ましい。

20

【0056】本発明において、生成物の芳香族カーボネート類は連続多段蒸留塔の下部より液状で抜き出される。液状抜き出し物は、芳香族カーボネート類単独であっても良いし、原料であるジアルキルカーボネート類や芳香族ヒドロキシ化合物との混合物であっても良い。脂肪族アルコールを少量含んでいても良い。触媒として均一系触媒を用いる場合には液状抜き出し物に触媒が含まれる。

20

【0057】また、蒸気塔における芳香族カーボネート類等からなる液の抜き出し口は、塔下部に設けられる。本発明において塔下部とは通常、原料供給位置から塔底の間又は塔底部であり、好ましくは塔底部である。本発明において、蒸留塔内の液下速度及び上昇蒸気速度は使用する反応蒸留塔の種類により、また充填塔を使用する場合には充填物の種類により異なるが、通常、フラッディングを起こさない範囲で実施される。

30

【0058】本発明において、途中段及び／又は最下段に設けられたサイド抜き出し口からは蒸留塔内の、該サイド抜き出し口が設けられた段を流下する液の一部又は大部分が抜き出され、反応器へ導入される。反応器での滞留時間は通常0.001～100時間、好ましくは0.003～50時間さらに好ましくは0.01～10時間で行なわれる。

30

【0059】本発明では反応器内での反応に加えて必要に応じて連続多段蒸留塔内でも反応させることができ好ましい方法である。この場合生成する芳香族カーボネートの量は、蒸留塔内のホールドアップ液量にも依存する。つまり、同じ塔高、同じ塔径の蒸留塔を用いる場合には液ホールドアップの高い蒸留塔が反応液の蒸留塔内部での平均滞留時間即ち蒸留塔内部での反応時間が長くなるという点で好ましい。

40

【0060】しかしながら、液ホールドアップがあまりに高い場合には、滞留時間が長くなるために副反応が進行したり、フラッディングが起こりやすくなる。従つて、本発明に用いる蒸留塔のホールドアップ液量は蒸留条件や蒸留塔の種類によっても変わり得るが、蒸留塔の空塔容積に対するホールドアップ液量の容積比で表現し

50

(10)

特開平4-224547

18

17

て、通常、0.005~0.75で行われる。

【0061】本発明において、蒸留塔内の反応液の蒸留時間は反応条件によっても変わり得るが、通常0.001~50時間、好ましくは0.01~10時間で行われる。本発明において、還流比を増加させると脂肪族アルコールの蒸気相への蒸留効率が高くなるため、抜き出す蒸気中の脂肪族アルコールの濃度を増加させることができ。しかしながら、あまりに還流比を増加させると必要な熱エネルギーが過大となり好ましくない。また、脂肪族アルコールの濃縮は蒸留塔からの抜き出し後に行えば良いので、必ずしも還流を行なう必要はない。したがって、還流比は、通常0~20が用いられ、好ましくは、0~10が用いられる。

【0062】本発明を実施するに当たり、反応温度は用いる原料の種類によって異なるが、通常50~350℃、好ましくは100~250℃の範囲で行なわれる。また、反応器内と蒸留塔内の両方で反応を行なわせる場合には、それぞれ異なった反応温度及び反応圧力で反応を行なうこともできる。また反応圧力は、用いられる原料の種類及び反応温度によっても異なるが液圧、常圧、加圧いずれでもよく通常1mmHg~200mmHgで行なわれる。

【0063】このように、本発明の方法では、反応器を連続多段蒸留塔の外部に設けているので、蒸留条件（温度、圧力）と異なる温度・圧力の反応条件を採用できるし、2基以上の反応器を設ける場合には、それぞれが異なる反応条件を採用することができるという特徴をもっている。本発明においては、必ずしも溶媒を使用する必要はないが反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例えば、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化脂肪族炭化水素類、ハロゲン化芳香族炭化水素類等を反応溶媒として用いることができる。

【0064】本発明では、反応に不活性な物質として窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを反応系に共存させてもよい。また、副生する脂肪族アルコールの除去を加速する目的で反応蒸留塔に不活性ガスや反応に不活性な低沸点有機化合物をガス状で供給してもよい。本発明では、原料中に反応生成物であるアルキルアリールカーボネートや、ジアリールカーボネートが含有されても良いが、本反応は可逆反応であるため、アルキルアリールカーボネートや、ジアリールカーボネートの濃度があまり高い場合には原料の反応率を低下させるために好ましくない。したがって、通常、原料中のアルキルアリールカーボネートとジアリールカーボネートの量は原料である芳香族ヒドロキシ化合物に対して20モル%以下が好ましく、さらには10モル%以下が好ましい。

【0065】反応原料である芳香族ヒドロキシ化合物とジアルキルカーボネートの量比は反応条件によっても変わり得るが、通常、供給原料中のジアルキルカーボネー

10

トに対する芳香族ヒドロキシ化合物のモル比で表現して、0.001~100の範囲で使用される。本発明で用いる触媒の量は、使用する触媒の活性によっても変わり得るが、触媒を連続的に反応系に供給する場合には、通常、供給原料中のジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物の合計量に対する割合で表現して、0.0001~50重量%で使用される。また、固体触媒を用いる場合には、反応器の内容積に対して通常10~100体積%、好ましくは50~100体積%充填される。また、蒸留塔内部に固体触媒を設置する場合には、蒸留塔の空塔容積に対して0.01~75体積%の触媒量が用いられる。

【0066】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に述べるが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。触媒濃度はICP（高周波電導結合型プラズマ発光分析計（セイコウ電子社製））を用いて分析した。

【0067】

【実施例1】フェノール20kgと一酸化鉛4kgを180℃で10時間加熱し、生成する水をフェノールと共に留去することにより触媒（触媒A）を調製した。芳香族カーボネートの製造は図1に示されるような装置を用いた。反応器の数は4基である。反応器A、B、C、Dはいずれも内容積0.5リットルであり、それぞれに充填物としてステンレス製のディクソンパッキング（6mmφ）を充填した。反応器の充填物と同一の充填物を充填した、塔高4m、塔径3インチの充填塔からなる連続多段蒸留塔の塔頂17から1mの位置へジメチルカーボネート（DMC）、フェノール（PhOH）及び触媒Aからなる混合物を原料導入管2から、予熱器5、及び導入管6を経て板状で連続的に供給した。蒸留塔内を流下する液は、蒸留塔の途中段に設けられたサイド抜き出入口から抜き出された後、各反応器へ導入された。反応器で反応が逆行し、芳香族カーボネート濃度及び脂肪族アルコール濃度が高められた反応液は、循環用導入口から蒸留塔へ循環された。蒸留塔内を沈下する液は、蒸留塔の塔底より塔頂に向かって上昇してくる蒸気と気液接触するに従い、脂肪族アルコールの濃度が低下した。蒸留に必要な熱量は塔下部液をリボイラー10で加熱することにより供給した。塔頂17から留出するガスは導管12を経て凝縮器13で凝縮された。凝縮液の一部を導管15を経て蒸留塔1に還流させ、残りを管16から抜き出した。この凝縮液から低沸点反応生成物であるメタノールを含む低沸点成分が得られた。また触媒成分、メチルフェニルカーボネート（MPC）、及びジフェニルカーボネート（DPC）を含む高沸点成分は塔底18から導管8及び19を経て抜き出された。反応の条件及び定常状態後の結果を表1及び表2に示す。

【0068】なお表中で芳香族カーボネートの生成量は1時間当たり、塔底液1kg当たりの回数です。芳香族カ

50

(11)

特朗普 4-224547

19

20

一ポネートの選択率は原料の芳香族ヒドロキシ化合物基準で表す。wt%は重量%を表す。

[0068]

【実施例2】図2に示されるような装置を用いた。反応器の数が6器であり、リボイラーを用いる代りに蒸発器9を経て導入管11からジメチルカルボネート(DMC)を導入することで蒸留に必要な熱量を供給したことの他は、実施例1と同様の条件で反応及び蒸留を行なった。反応の条件及び定常状態後の結果を表1及び表2に示す。

[0070]

【実施例3】ヤーアルミナ(日鉄社製、品番N611  
N)5kgを石英ガラス製の円筒(長さ100cm、直  
径10cm)に充填した後、円筒を管状炉に設置した。  
窒素置換後、200℃で5時間加熱し、ヤーアルミナを  
乾燥した。次に200℃に加熱された円筒内へ、テトラ  
メトキシシランのベンゼン溶液(20wt%)を50m  
l/H<sub>2</sub>の流速で10時間添加することで、ヤーアルミ  
ナを処理した。窒素雰囲気下に放冷することにより触媒  
(触媒B)を得た。

〔0071〕反応器A, B, C, D, E, F及び蒸留塔1の充填物として、触媒Bを用いた他は実施例2と同様の条件で反応及び蒸留を行なった。反応の条件及び定常状態後の結果を表1及び表2に示す。

{0032}

【比較例1】図3に示される塔高1m、塔径1インチの蒸留塔6-3(ステンレス製のディクソンパッキング(6mmφ)を充填したもの)と攪拌器7-1を備えた、容量15リットルのオートクレーブの反応釜6-2へ、実施例1で用いたのと同一組成の液12.8kgを導管6-1から仕込んだ、攪拌しながら反応釜6-2を氮気炉7-0を目指い

\*で加熱しながら液温が20.4°Cで一定となるようにして反応を行なった。残留塔6.3の塔頂6.9から留出するガスは導管6.4を経て凝縮器6.5で凝縮された。凝縮液の一部を導入管6.7を経て逆流させ、残りを導管6.8から2.3 kg/hrの速度で連続的に抜き出した。逆流比は0.8であった。凝縮液が4.6 kg抜き出された時点で、反応釜6.2を冷却し、反応液を導管7.2から抜き出したところ、その重量は8.0 kgであった。本比較例における仕込み液量と釜部に残った液量の比は、実施例1における導入管6からの供給量と導管1.9からの塔底液抜き出し量の比と同じである。また、留出速度も同じである。分析の結果、反応液中にはメチルフェニルカーボネート(MPC)が1.8重量%、ジフェニルカーボネート(DPC)が0.01重量%、アニソールが0.07重量%生成していた。1時間当たり反応液1kg当たりの生成量はメチルフェニルカーボネート(MPC)が9g/kg·hr、ジフェニルカーボネート(DPC)が0.05g/kg·hrであった。フェノール基準の芳香族カーボネートの選択率はメチルフェニルカーボネート(MPC)が9.4%、ジフェニルカーボネート(DPC)が1%であった。また、フェノール基準のアニソール選択率は5%であった。この結果を実施例1の結果(メチルフェニルカーボネート(MPC)生成量4.2g/kg·hr、選択率9.7%、ジフェニルカーボネート(DPC)生成量0.6g/kg·hr、選択率2%)と比較すると本発明の方法によれば芳香族カーボネートが高い收率及び高い選択率で得られることを示している。

[0073]

卷一

例	導入管2からの供給液			導入管7からの供給液			反応条件							
	流量 kg/hr	組成		流量 kg/hr	組成		反応温度 °C							
		ジアルキルカルボネート	芳香族ヒドロキシ化合物		ジアルキルカルボネート	芳香族ヒドロキシ化合物	貯蔵器への 循環液流量 (1/hr)							
		種類 (wt%)	種類 (wt%)		種類 (wt%)	種類 (wt%)	A	B	C	D	E	F		
実験例	1	8.3	DNC (73.2)	PbOH (26.4)	触媒A (鉛として0.38)	—	(—)	(—)	200 (10)	260 (10)	200 (10)	200 (10)	—	—
	2	2.2	DNC (69.0)	PbOH (40.6)	触媒A (鉛として0.38)	3.1	DNC (100)	—	180 (10)	185 (10)	190 (10)	195 (10)	195 (10)	195 (10)
	3	2.4	DNC (48.0)	PbOH (54.0)	触媒B	3.0	DNC (85.5)	PbOH (4.5)	180 (10)	185 (10)	190 (10)	195 (10)	195 (10)	195 (10)
比較例	1	—	DNC (72.2)	PbOH (25.4)	触媒A (鉛として0.38)	—	—	—	204 (第の濃度)					

10074

〔卷2〕

(12)

特開平4-224547

21

22

例	留出条件			凝縮液 (重量16)	塔底液 (重量19)		芳香族 カーボネート	
	塔底 温度 ℃	塔頂 圧力 kg/cm <sup>2</sup>	過剰比		流量 kg/hr	減量 kg/hr	組成 wt %	生成量 kg/kg · hr
実施例	1	204	8	0.8	2.8	4.0	MPC (4.2) DPC (0.00)	MPC (42) DPC (0.6)
	2	205	8	0	2.4	2.9	MPC (11.2) DPC (0.16)	MPC (112) DPC (1.6)
	3	205	8	0	2.1	3.3	MPC (8.2) DPC (0.00)	MPC (82) DPC (0.7)
比較例	1	264 (塩の 波温)	8	0.8	2.3	--	--	MPC (9) DPC (0.05)

## 【0075】

【発明の効果】本発明の方法により、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を原料として、アルキルアリールカーボネート、ジアリールカーボネート又はこれらの混合物からなる芳香族カーボネート類を連続的に高収率、高選択性で得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するためのプロセス例の概略図である。

【図2】本発明を実施するためのプロセス例の概略図である。

## 【図3】比較例1で用いた反応装置の概略図である。

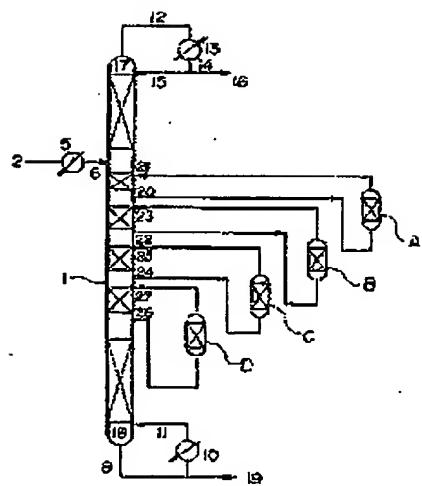
## 【符号の説明】

1	連続多段蒸留塔	13	—— 蒸餾器
2, 3, 6, 7	原料導入管	15	—— 蒸餾液導入管
5	予熱器	17	—— 塔頂
8, 19	塔底液抜き出し導管	18	—— 塔底
9	蒸留器	A, B, C, D, E, F	—— 反応器
10	リボイラー	20, 22, 24, 26, 28, 30	—— サイド抜き出入口
11	塔底液導入管	21, 23, 25, 27, 29, 31	—— 循環液導入口
12, 14, 16	ガス抜き出し導管	61	—— 原料導入管
		62	—— 反応釜
		63	—— 蒸留塔
		64, 66, 68	—— 価出ガス抜き出し導管
		管	—— 蒸餾器
		65	—— 蒸餾液導入管
		67	—— 塔頂
		69	—— 電気炉
		70	—— 搪拌器
		71	—— 反応液抜き出し導管
		72	

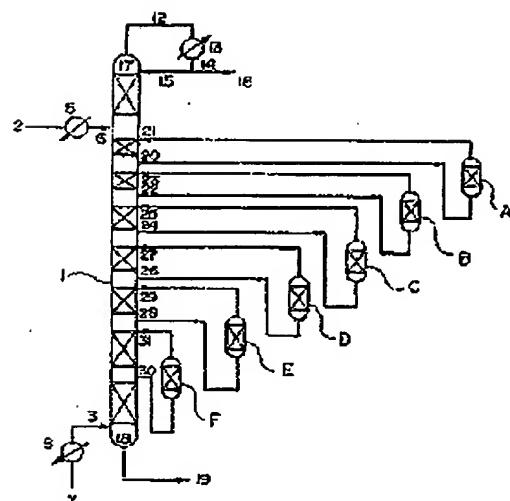
(13)

特開平4-224547

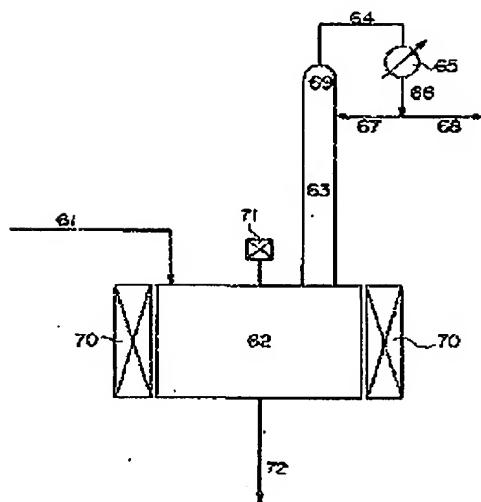
[图 1]



【圖2】



{253}



特開平4-224547

【公報査別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成6年(1994)7月5日

【公開番号】特開平4-224547

【公開日】平成4年(1992)8月13日

【年通号数】公開特許公報4-2246

【出願番号】特願平2-406748

【国際特許分類第5版】

C07C 69/96 Z 9279-4H

68/06 Z 9279-4H

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年9月30日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0004】芳香族ヒドロキシ化合物として、A<sub>r</sub>OH  
 (A<sub>r</sub>は1種の芳香族基を表わす。)で表わされる芳香族モノヒドロキシ化合物を用いた場合、その反応は化2で表わされる。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0057】また、蒸留塔における芳香族カーボネート類等からなる液の抜き出し口は、塔下部に設けられる。本発明において塔下部とは通常、原料供給位置から塔底の間又は塔底部であり、好ましくは塔底部である。本発明において、蒸留塔内の流下液速度及び上昇蒸気速度は使用する連続多段蒸留塔の種類により、また充填塔を使用する場合には充填物の種類により異なるが、通常、フラッディングを起こさない範囲で実施される。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0062】本発明を実施するに当たり、反応温度は用いる原料の種類によって異なるが、通常50～350°C、好ましくは100～250°Cの範囲で行なわれる。また、反応器内と蒸留塔内の両方で反応を行なわせる場合には、それぞれ異なった反応温度及び反応圧力で反応を行なうことができる。また反応圧力は、用いられる原料の種類及び反応温度によっても異なるが減圧、常圧、加圧いずれでもよい。

## 【手続補正4】

## 【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0064】本発明では、反応に不活性な物質として窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを反応系に共存させてもよい。また、副生する脂肪族アルコールの除去を加速する目的で反応器や蒸留塔に不活性ガスや反応に不活性な低沸点有機化合物をガス状で供給してもよい。本発明では、原料中に反応生成物であるアルキルアリールカーボネートや、ジアリールカーボネートが含有されているても良いが、本反応は可逆反応であるため、アルキルアリールカーボネートや、ジアリールカーボネートの濃度があまり高い場合には原料の反応率を低下させるために好ましくない。したがって、通常、原料中のアルキルアリールカーボネートとジアリールカーボネートの量は原料である芳香族ヒドロキシ化合物に対して20モル%以下が好ましく、さらには10モル%以下が好ましい。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0067】

【実施例1】フェノール20kgと一酸化鉛4kgを180°Cで10時間加热し、生成する水をフェノールと共に留去することにより触媒(触媒A)を調製した。芳香族カーボネートの製造は図1に示されるような装置を用いた。反応器の数は4基である。反応器A、B、C、Dはいずれも内容積0.5リットルであり、それぞれに充填物としてステンレス製のディクソンパッキング(6mm)を充填した。反応器の充填物と同一の充填物を充填した。塔高4m、塔径3インチの充填塔からなる連続多段蒸留塔の塔頂1.7から1mの位置へジメチルカーボネート(DMC)、フェノール(PhOH)及び触媒Aからなる混合物を原料導入管2から、予熱器5、及び導入

特開平4-224547

管6を経て液状で連続的に供給した。蒸留塔内を流下する液は、蒸留塔の途中段に設けられたサイド抜き出し口から抜き出された後、各反応器へ導入された。反応器で反応が進行し、芳香族カーボネート濃度及び脂肪族アルコール濃度が高められた反応液は、循環用導入口から蒸留塔へ循環された。蒸留塔内を流下する液は、蒸留塔の塔底より塔頂に向かって上昇してくる蒸気と気液接触するに従い、脂肪族アルコールの濃度が低下した。蒸留に必要な熱量は塔下部液をリボイラー10で加熱すること

により供給した。塔頂17から留出するガスは導管12を経て凝縮器13で凝縮された。凝縮液の一部を導管15を経て蒸留塔1に還流させ、残りを管16から抜き出した。この凝縮液から低沸点反応生成物であるメタノールを含む低沸点成分が得られた。また触媒成分、メチルフェニルカーボネート(MPC)、及びジフェニルカーボネート(DPC)を含む高沸点成分は塔底18から導管8及び19を経て抜き出された。反応の条件及び定常状態後の結果を表1及び表2に示す。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**